

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



IPW

396.43773X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): TAKAMATSU, *et al*

Serial No.: 10/822,701

Filed: April 13, 2004

Title: VAPORIZER

**LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

May 14, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby  
claim(s) the right of priority based on:

**Japanese Patent Application No. 2003-126119**  
**Filed: May 1, 2003**

A certified copy of said Japanese Patent Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

William I. Solomon  
Registration No.: 28,565

WIS/rr  
Attachment

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年    5 月    1 日  
Date of Application:

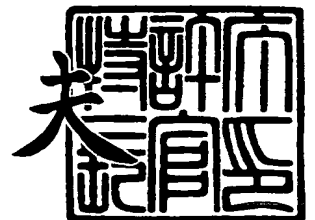
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 2 6 1 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 2 6 1 1 9 ]

出      願      人            日 本 パ イ オ ニ ク ス 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    4 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 2 2 8 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP03011

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

【氏名】 高松 勇吉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚工場内

【氏名】 浅野 彰良

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

【氏名】 岩田 充弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

【氏名】 田山 竜規

【特許出願人】

【識別番号】 000229601

【氏名又は名称】 日本パイオニクス株式会社

【代表者】 北原 宏一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 031473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

●      ✂  
【物件名】      図面      1

【物件名】      要約書      1

【プルーフの要否】      要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 気化器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 C V D 原料の気化室、C V D 原料を該気化室に供給するための C V D 原料供給部、気化ガス排出口、及び該気化室の加熱手段を備えた気化器であって、該 C V D 原料供給部に、外管の外壁径が気化室噴出口に向かって漸減するテーパ部または曲線部を有する二重構造の噴出管を備えたことを特徴とする気化器。

【請求項 2】 噴出管中心軸方向に対するテーパ部の角度が 1 0 ～ 6 0 度である請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 3】 噴出管中心軸方向に対する曲線部の両端を結ぶ直線の角度が 1 0 ～ 6 0 度である請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 4】 二重構造の噴出管の内管が、C V D 原料を気化室へ噴出するための管であり、外管がキャリアガスを気化室へ噴出するための管である請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 5】 二重構造の噴出管の内管及び外管の気化室噴出口が、気化室側に突出した構成である請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 6】 二重構造の噴出管の内管の気化室噴出口が、外管の気化室噴出口よりも気化室側に突出した構成である請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 7】 C V D 原料供給部の内部が合成樹脂で構成され、気化器外部との接触部が金属で構成された請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 8】 C V D 原料供給部の内部が空洞で、気化器外部との接触部が金属で構成された請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 9】 C V D 原料供給部の気化室との接触部が金属で構成された請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 1 0】 C V D 原料供給部を冷却するための手段を備えた請求項 1 に記載の気化器。

【請求項 1 1】 C V D 原料が固体 C V D 原料を有機溶媒に溶解させた C V D 原料である請求項 1 に記載の気化器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造装置（CVD装置）にガス状のCVD原料を供給するための気化器に関する。さらに詳細には、液体CVD原料、または固体CVD原料を有機溶媒に溶解させたCVD原料を、気化器内で析出、付着させることなく、所望の濃度及び流量で効率よく気化し、半導体製造装置に気化供給するための気化器に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、半導体分野においては、半導体メモリー用の酸化物系誘電体膜として、高誘電率を有しステップカバレッジ性が高いチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）膜、チタン酸ストロンチウムバリウム（BST）膜、タンタル酸ビスマスストロンチウム（SBT）膜、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛（PLZT）膜等が用いられている。これらの半導体薄膜のCVD原料としては、例えばPb源としてPb（DPM）<sub>2</sub>（固体原料）、Zr源としてZr（OC（CH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>）<sub>4</sub>（液体原料）、Zr（DPM）<sub>4</sub>（固体原料）、Ti源としてTi（OCH（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）<sub>4</sub>（液体原料）、Ti（OCH（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）<sub>2</sub>（DPM）<sub>2</sub>（固体原料）、Ba源としてBa（DPM）<sub>2</sub>（固体原料）、Sr源としてSr（DPM）<sub>2</sub>（固体原料）が用いられている。

## 【0003】

CVD原料として液体原料を使用する場合、通常は、液体原料がキャリアガスとともに気化器に供給され、気化器でガス状にされた後、CVD装置に供給される。しかし、液体原料は、一般的に蒸気圧が低く、粘度が高く、気化温度と分解温度が接近しているため、その品質を低下させることなく、しかも所望の濃度及び流量で効率よく気化させることは困難なことであった。また、固体原料は、高温に保持し昇華して気化供給することにより高純度の原料を得ることが可能であるが、工業的には十分な供給量を確保することが極めて困難であるため、通常はテトラヒドロフラン等の溶媒に溶解させて液体原料とすることにより気化させて

使用している。しかし、固体原料は、気化温度が溶媒と大きく相異し、加熱により溶媒のみが気化して固体原料が析出しやすいため、液体原料の気化よりもさらに困難であった。

#### 【 0 0 0 4 】

このように固体原料を用いた半導体膜の製造は、高度の技術を必要とするが、高品質、高純度のものが期待できるため、これらの原料を劣化や析出をさせることなく効率よく気化する目的で、種々の気化器あるいは気化供給装置が開発されてきた。

このような気化器としては、例えば、C V D原料供給部のC V D原料との接触部が、フッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂等の耐腐食性合成樹脂で構成される気化器が、また、気化供給装置としては、前記のような気化器を有し、気化室の加熱時に加熱手段から熱伝導を受けるC V D原料供給部の金属構成部分が、冷却器により冷却可能な構成である気化供給装置が挙げられる（特開 2 0 0 3 - 1 3 2 3 4）。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

前記気化器は、C V D原料の流路、あるいはC V D原料とキャリアガスの流路の構成材料を、耐熱性のほか、断熱性があり、C V D原料が付着しにくい特性を有する耐腐食性合成樹脂としたものであり、固体C V D原料を有機溶媒に溶解させた原料を用いた場合においても、急激な原料の加熱を防止できるので、溶媒のみが気化しC V D原料が析出することが少なく、9 9 . 9 %以上の高い気化効率を得られる気化器である。また、前記気化供給装置は、前記気化器を有し、気化室の加熱時に気化器のC V D原料供給部を冷却する構成としたものであり、C V D原料の析出防止効果をさらに向上させた気化供給装置である。

#### 【 0 0 0 6 】

しかしながら、このような気化器あるいは気化供給装置は、C V D原料供給部に固体C V D原料が析出、付着することを防止できる効果があるが、C V D原料に伴って供給されるキャリアガスの供給量を減少させたり、溶媒に溶解させる固体C V D原料の濃度を高くすると、その他の気化器と同様に、溶媒のみが気化



する傾向が大きくなり、CVD原料の気化室噴出口近辺に固体CVD原料が析出、付着し、気化ガスの圧力変動やCVD原料の濃度変動が起こり、安定した気化供給できなくなる虞があった。しかし、化学気相成長においては、CVD原料を高濃度で供給することによりその利用効率を上げるとともに、高品質、高純度の半導体膜を成膜しやすくすることが好ましい。

#### 【0007】

従って、本発明が解決しようとする課題は、CVD原料に伴って供給されるキャリアガスの供給量を減少させたり、溶媒に溶解させる固体CVD原料の濃度を高くして気化供給を行なう場合であっても、気化室噴出口近辺における固体CVD原料の析出、付着を抑制することができ、CVD原料を長時間にわたり安定して、所望の濃度及び流量で極めて効率よく気化供給することが可能な気化器を提供することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、内管をCVD原料の流路、外管をキャリアガスの流路とする二重構造の噴出管をCVD原料供給部に備えた気化器において、前記の噴出管を外管の外壁径が気化室噴出口に向かって漸減するテーパ部または曲線部を有する二重構造の噴出管とすることにより、キャリアガスの供給量あるいは溶媒の量を減少させた場合であっても、気化室のCVD原料噴出口及びその近辺に固体CVD原料が析出、付着しにくくなるとともに、CVD原料を長時間にわたり安定して、所望の濃度及び流量で極めて効率よく気化供給することが可能であることを見出し本発明に到達した。

#### 【0009】

すなわち本発明は、CVD原料の気化室、CVD原料を該気化室に供給するためのCVD原料供給部、気化ガス排出口、及び該気化室の加熱手段を備えた気化器であって、該CVD原料供給部に、外管の外壁径が気化室噴出口に向かって漸減するテーパ部または曲線部を有する二重構造の噴出管を備えたことを特徴とする気化器である。

#### 【0010】

**【発明の実施の形態】**

本発明は、液体CVD原料、または液体CVD原料あるいは固体CVD原料を溶媒に溶解させたCVD原料を気化させて、半導体製造装置に供給する気化器に適用されるが、特に固体CVD原料を使用する場合において、固体CVD原料が気化器の気化室噴出口近辺において、析出、付着しにくくなる点で特に効果を発揮する。

**【0011】**

本発明の気化器は、CVD原料の気化室、CVD原料を気化室に供給するためのCVD原料供給部、気化ガス排出口、及び気化室の加熱手段を備えた気化器であって、CVD原料供給部に、外管の外壁径が気化室噴出口に向かって漸減するテーパ部または曲線部を有する二重構造の噴出管を備えた気化器である。

**【0012】**

本発明の気化器を適用できるCVD原料は、常温、常圧で液体であっても、また固体を溶媒に溶解したものであっても、液状を保持し得るものであれば特に制限はなく、用途に応じて適宜選択、使用される。例えばテトラiso-プロポキシチタン ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ )、テトラn-プロポキシチタン ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ )、テトラtert-ブトキシジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$ )、テトラn-ブトキシジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ )、テトラメトキシバナジウム ( $\text{V}(\text{OCH}_3)_4$ )、トリメトキシバナジルオキシド ( $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ )、ペンタエトキシニオブ ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )、ペンタエトキシタンタル ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )、トリメトキシホウ素 ( $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ )、トリiso-プロポキシアルミニウム ( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ )、テトラエトキシケイ素 ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、テトラエトキシゲルマニウム ( $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、テトラメトキシスズ ( $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ )、トリメトキシリン ( $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ )、トリメトキシホスフィンオキシド ( $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ )、トリエトキシヒ素 ( $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、トリエトキシアンチモン ( $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) 等の常温、常圧で液体のアルコキシドを挙げることができる。

**【0013】**

また、前記のほかに、トリメチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ )、ジメチル

アルミニウムハイドライド ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ )、トリiso-ブチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$ )、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅ビニルトリメチルシラン ( $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CHCu} \cdot \text{CH}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ )、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅アリルトリメチルシラン ( $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CHCu} \cdot \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )、ビス(iso-プロピルシクロペンタジエニル)タングステンジハライド ( $(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ )、テトラジメチルアミノジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ )、ペンタジメチルアミノタンタル ( $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_5$ )、ペンタジエチルアミノタンタル ( $\text{Ta}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_5$ )、テトラジメチルアミノチタン ( $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ )、テトラジエチルアミノチタン ( $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ )等の常温、常圧で液体の原料を例示することができる。

#### 【0014】

さらに、ヘキサカルボニルモリブデン ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ )、ジメチルペンタオキシ金 ( $\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_5\text{H}_7)$ )、ビスマス(III)ターシャリーブトキシド ( $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ )、ビスマス(III)ターシャリーペンタキシド ( $\text{Bi}(\text{OtAm})_3$ )、トリフェニルビスマス ( $\text{BiPh}_3$ )、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム ( $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ )、(エチルシクロペンタジエニル)(トリメチル)白金 ( $\text{Pt}(\text{EtCp})\text{Me}_3$ )、1,5-シクロオクタジエン(エチルシクロペンタジエニル)イリジウム ( $\text{Ir}(\text{EtCp})(\text{cod})$ )、ビス(ヘキサエトキシタンタル)ストロンチウム ( $\text{St}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ )、ビス(ヘキサイソプロポキシタンタル)ストロンチウム ( $\text{St}[\text{Ta}(\text{OiPr})_6]_2$ )、トリス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)ランタン ( $\text{La}(\text{DPM})_3$ )、トリス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)イットリウム ( $\text{Y}(\text{DPM})_3$ )、トリス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)ルテニウム ( $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ )、ビス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)バリウム ( $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ )、ビス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)ストロンチウム ( $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ )、テトラ(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)チタニウム ( $\text{Ti}(\text{DPM})_4$ )、テトラ(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト)ジルコ

ニウム ( $Zr(DPM)_4$ )、テトラ (2,6,-ジメチル-3,5ヘプタンジオナイト) ジルコニウム ( $Zr(DMHD)_4$ )、ビス (2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト) 鉛 ( $Pb(DPM)_2$ )、(ジ-ターシャリーブトキシ) ビス (2,2,6,6,-テトラメチル-3,5ヘプタンジオナイト) チタニウム ( $Ti(OtBu)_2(DPM)_2$ )、(ジ-イソプロポキシ) ビス (2,2,6,6,-テトラメチル-3,5,-ヘプタンジオナイト) チタニウム ( $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$ )、(イソプロポキシ) トリス (2,2,6,6,-テトラメチル-3,5,-ヘプタンジオナイト) ジルコニウム ( $Zr(OiPr)(DPM)_3$ )、(ジ-イソプロポキシ) トリス (2,2,6,6,-テトラメチル-3,5,-ヘプタンジオナイト) タンタル ( $Ta(OiPr)_2(DPM)_3$ ) 等の常温、常圧で固体の原料を例示することができる。ただし、これらは通常  $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/L}$  程度の濃度で有機溶媒に溶解して使用する必要がある。

#### 【0015】

固体CVD原料の溶媒として用いられる前記有機溶媒は、通常はその沸点温度が  $40^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$  の有機溶媒である。それらの有機溶媒として、例えば、プロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン、iso-プロピルメチルケトン、iso-ブチルメチルケトン等のケトン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエチルアミン等のアミン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素等を挙げることができる。

#### 【0016】

次に、本発明の気化器を、図1～図7に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

図1～図3は各々本発明の気化器の一例を示す断面図、図4は本発明の気化器(図1、図2)におけるCVD原料供給部の構成例を示す断面図、図5は本発明の気化器において二重構造の噴出管の気化室噴出口における構成例を示す断面図

、図6は各々図4におけるa-a'面、b-b'面、c-c'面、d-d'面、e-e'面の断面図、図7は本発明の気化器を適用した気化供給装置の一例を示す構成図である。

#### 【0017】

本発明の気化器は、図1～図3に示すように、CVD原料の気化室1、CVD原料を気化室に供給するためのCVD原料供給部2、気化ガス排出口3、及び気化室の加熱手段（ヒーター等）4を備えた気化器である。また、本発明の気化器は、これらとともに、CVD原料供給部の冷却手段5が備えられていることが好ましい。このような冷却手段としては、例えばCVD原料供給部の上面または側面部に冷却水を流す配管等が挙げられる。

#### 【0018】

本発明の気化器において、CVD原料供給部は、内管及び外管から成る二重構造の噴出管を備え、CVD原料及びキャリアガスを気化室に噴出できる構造であれば特に制限はないが、例えば、図4のように、二重構造の噴出管を有するとともに外部との接触部が金属で構成されたものを挙げることができる。本発明においては、通常は気化器外部からのCVD原料供給管6が二重構造の噴出管8の内側流路（内管9の内側の流路）に接続され、気化器外部からのキャリアガス供給管7が二重構造の噴出管8の外側流路（内管9と外管10の間の流路）に接続され、CVD原料及びキャリアガスが、各々噴出管8の内側流路、外側流路から気化室1に噴出する構成とされる。

#### 【0019】

尚、二重構造の噴出管8は、図4（1）（2）に示すように、CVD原料供給部を貫通して設置してもよく、また図4（3）（4）に示すように気化室噴出口近辺のみに設置してもよい。

以下、本発明におけるCVD原料供給部の二重構造の噴出管について、噴出管の気化室噴出口における構成例を示した図5に基づいて詳細に説明する。

#### 【0020】

本発明の気化器における二重構造の噴出管は、図5に示すように、気化室噴出口近辺において、外管10の外壁12の径（ $r$ ）が気化室噴出口に向かって漸減

するテーパ部または曲線部を有する噴出管である。外管 10 の外壁 12 がテーパの場合、噴出管中心軸方向（図 5 では鉛直方向）に対するテーパ部の角度（ $\alpha$ ）が、通常は 10～60 度、好ましくは 15～45 度となるように設定される。また、外管 10 の外壁 12 が曲線の場合も、噴出管中心軸方向（鉛直方向）に対する曲線部の両端を結ぶ直線の角度（ $\beta$ ）が、通常は 10～60 度、好ましくは 15～45 度となるように設定される。前記の角度が 10 度未満または 60 度を超える場合は、気化室噴出口近辺における固体 CVD 原料の析出、付着防止効果が少なくなる虞がある。

#### 【0021】

本発明の気化器においては、図 5 に示すように、通常は二重構造の噴出管の内管及び外管の気化室噴出口が、気化室側に突出した構成とされる。また、二重構造の噴出管の内管 9 の気化室噴出口が、外管 10 の気化室噴出口よりも気化室側に突出した構成であることが好ましい。このような構成とすることにより、気化室噴出口近辺における固体 CVD 原料の析出、付着を防止する効果をいっそう向上させることができる。内管の気化室噴出口を外管の気化室噴出口よりも突出した構成とする場合、その突出部 h の長さは、通常は 2.0 mm 以下となるようにされ、好ましくは 0.2～1.0 mm となるようにされる。

#### 【0022】

本発明の気化器において、二重構造の噴出管を構成する外管の外壁以外の壁（内管の内壁、内管の外壁、外管の内壁）の形態については特に制限がないが、テーパ部、曲線部を設けると、かえって固体 CVD 原料が析出、付着しやすくなる場合があるので、これらを設けないことが好ましい。

また、二重構造の噴出管の材質についても特に制限がないが、炭素鋼、マンガン鋼、クロム鋼、モリブデン鋼、ステンレス鋼、ニッケル鋼等の金属を使用することが好ましい。

#### 【0023】

本発明の気化器においては、CVD 原料供給部の内部をフッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂等の合成樹脂、あるいは空洞とするとともに、気化器外部との接触部を金属とすることが好ましい。CVD 原料供給部の内部を合成樹脂にする場合、

例えば図4 (1) ~ (3) のように合成樹脂構成部13が配置される。また、CVD原料供給部の内部を空洞にする場合、例えば図4 (4) のように空洞14が形成される。このような構成とすることにより、CVD原料として固体CVD原料を有機溶媒に溶解させたものを使用した場合、ヒーター等の加熱手段により溶媒のみが急激に加熱されて噴出管内で気化することを防止することができる。

一方、気化室噴出の直前ではCVD原料を急激に加熱する必要があるので、CVD原料供給部の気化室との接触部は、二重構造の噴出管とともに、図4 (1) (3) に示すように金属構成部15 (炭素鋼、マンガン鋼、クロム鋼、モリブデン鋼、ステンレス鋼、ニッケル鋼等の金属) とすることが好ましい。

#### 【0024】

また、本発明の気化器においては、液体原料の種類、供給量、気化ガス濃度、その他の操作条件等に応じて所望の温度に設定できるような加熱手段が付与される。加熱手段の設置形態については、気化室を精度良く加熱保温できれば特に限定されることがなく、例えばヒーターが気化器側面の構成部等に内蔵されて設けられる。しかし、固体CVD原料を有機溶媒に溶解させたCVD原料を用いた場合において、CVD原料供給部内での急激なCVD原料の加熱を防止する効果をさらに向上させるために、例えばCVD原料供給部の上面または側面部に冷却水を流すような構成としてCVD原料供給部内の加熱を制限することが好ましい。

#### 【0025】

尚、図1 ~ 図3 では、1 個の気化器に1 個のCVD原料供給部が設けられ、1 個のCVD原料供給部に1 個の二重構造の噴出管が設けられているが、本発明の気化器においてはこれらに限定されることがなく、1 個の気化器に複数のCVD原料供給部を設けたり、1 個のCVD原料供給部に複数の二重構造の噴出管を設けることも可能である。

#### 【0026】

本発明の気化器は、例えば図7 に示すように、液体CVD原料17が封入されたCVD原料容器18、脱ガス器19、液体マスフローコントローラー20、半導体製造装置25等に接続して使用される。本発明においては、気化器を複数用いることにより、1 個のCVD原料供給部の内部に複数の二重構造の噴出管を設

けることにより、あるいは1個の気化器に複数のCVD原料供給部を設けることにより、PZT、BST、SBT、PLZT等の強誘電体膜成膜の気化供給に適用することが可能である。

#### 【0027】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

#### 【0028】

##### 実施例1

図4(1)に示すような各流路を有し、内部がフッ素系樹脂(PFA)で構成され、気化器外部との接触部がステンレス鋼(SUS316)で構成されるCVD原料供給部を製作した。フッ素系樹脂の構成部は、外径16mm、高さ34.2mmの円柱状であり、その外側のステンレス鋼の厚みは2.0mmである。また、二重構造の噴出管は、内管、外管ともにステンレス製(SUS316)であり、その気化室噴出口は、図5(1)に示すような構成である。二重構造の噴出管の内管の内壁径は0.1mm、外壁径は0.45mm、外管の内壁径は0.6mm、噴出管中心軸方向に対する外管の外壁のテーパ部の角度( $\alpha$ )は30度である。また、外管の気化室噴出口は8mm気化室に突出し、内管の気化室噴出口は8.5mm気化室に突出するように設定した。尚、CVD原料供給部の上面には、冷却水を流してCVD原料供給部を冷却することができる冷却管を設けた。

#### 【0029】

前記のCVD原料供給部のほか、気化ガス排出口、気化室の加熱手段、及びヒーターが内蔵された突起を有する図1に示すようなステンレス製(SUS316)の気化器を製作した。尚、気化室は、内径が65mm、高さが92.5mmの円柱状で、底部の突起は高さ27.5mmであり、また底部から15mmの高さには気化ガス排出口を設けた。

次に、脱ガス器、液体マスフローコントローラー、キャリアガス供給ライン等を接続し、図7に示すような気化供給システムを製作した。

#### 【0030】



前記のような気化供給システムを用いて以下のように気化供給試験を行なった。

気化室を  $1.3 \text{ kPa}$  ( $10 \text{ torr}$ )、 $270^\circ\text{C}$  の温度とし、固体 CVD 原料である  $\text{Zr}(\text{DPM})_4$  を  $0.3 \text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を噴出管の内側流路へ  $0.2 \text{ g/min}$  で供給するとともに、アルゴンガスを噴出管の外側流路へ  $200 \text{ ml/min}$  の流量で供給し、気化室で CVD 原料を気化させた。この間、CVD 原料供給部の上面のステンレス構成部の温度を  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  になるように冷却水を流した。

#### 【0031】

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、CVD 原料供給部の流路及び気化室の固体 CVD 原料の付着状態を調査したが、固体 CVD 原料の析出、付着は目視では確認できなかった。そのため、噴出管の内側流路から THF を供給し、固体 CVD 原料を洗い流してこれを回収した後、THF を蒸発させて固体 CVD 原料の重量を測定した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0032】

##### 実施例 2

実施例 1 と同様の気化供給システムを用いて、固体 CVD 原料である  $\text{Pb}(\text{DPM})_2$  を  $0.3 \text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を以下のようにして気化供給した。

気化室を  $1.3 \text{ kPa}$  ( $10 \text{ torr}$ )、 $210^\circ\text{C}$  の温度とし、CVD 原料を噴出管の内側流路へ  $0.36 \text{ g/min}$  で供給するとともに、アルゴンガスを噴出管の外側流路へ  $200 \text{ ml/min}$  の流量で供給し、気化室で CVD 原料を気化させた。この間、CVD 原料供給部の上面のステンレス構成部の温度を  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  になるように冷却水を流した。

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体 CVD 原料を、実施例 1 と同様に回収し、重量を測定した結果を表 1 に示す。

#### 【0033】

##### 実施例 3

実施例 1 と同様の気化供給システムを用いて、固体 CVD 原料である  $\text{Ti}(\text{O}$

iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>を0.3mol/Lの濃度でTHF溶媒に溶解させたCVD原料を以下のようにして気化供給した。

気化室を1.3kPa(10torr)、210℃の温度とし、CVD原料を噴出管の内側流路へ0.2g/minで供給するとともに、アルゴンガスを噴出管の外側流路へ200ml/minの流量で供給し、気化室でCVD原料を気化させた。この間、CVD原料供給部の上面のステンレス構成部の温度を30±2℃になるように冷却水を流した。

5時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体CVD原料を、実施例1と同様にして回収し、重量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0034】

##### 実施例4

実施例1における気化器のCVD原料供給部の製作において、噴出管中心軸方向に対する外管の外壁のテーパ部の角度( $\alpha$ )を15度に設定した以外は実施例1と同様にして図4(1)に示すようなCVD原料供給部を製作した。

このCVD原料供給部を用いた以外は実施例1と同様の気化器を製作し、さらに実施例1と同様の脱ガス器、液体マスフローコントローラー、キャリアガス供給ライン等を接続して気化供給システムを製作した。

#### 【0035】

前記の気化供給システムを用いて、固体CVD原料であるZr(DPM)<sub>4</sub>を0.3mol/Lの濃度でTHF溶媒に溶解させたCVD原料を、実施例1と同様にして気化供給した。

5時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体CVD原料を、実施例1と同様にして回収し、重量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0036】

##### 実施例5

実施例1における気化器のCVD原料供給部の製作において、噴出管中心軸方向に対する外管の外壁のテーパ部の角度( $\alpha$ )を45度に設定した以外は実施例1と同様にして図4(1)に示すようなCVD原料供給部を製作した。

このCVD原料供給部を用いた以外は実施例1と同様の気化器を製作し、さら

に実施例 1 と同様の脱ガス器、液体マスフローコントローラー、キャリアガス供給ライン等を接続して気化供給システムを製作した。

#### 【0037】

前記の気化供給システムを用いて、固体 CVD 原料である  $Zr(DPM)_4$  を  $0.3\text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を、実施例 1 と同様にして気化供給した。

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体 CVD 原料を、実施例 1 と同様にして回収し、重量を測定した結果を表 1 に示す。

#### 【0038】

##### 実施例 6

実施例 1 における気化器の CVD 原料供給部の製作において、気化室噴出口における噴出管の構成を図 5 (2) に示すような構成とした以外は実施例 1 と同様にして CVD 原料供給部を製作した。(外管先端の断面は台形であり、下辺が  $0.25\text{ mm}$ 、角度 ( $\alpha$ ) が  $30$  度である。)

この CVD 原料供給部を用いた以外は実施例 1 と同様の気化器を製作し、さらに実施例 1 と同様の脱ガス器、液体マスフローコントローラー、キャリアガス供給ライン等を接続して気化供給システムを製作した。

#### 【0039】

前記の気化供給システムを用いて、固体 CVD 原料である  $Zr(DPM)_4$  を  $0.3\text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を、実施例 1 と同様にして気化供給した。

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体 CVD 原料を、実施例 1 と同様にして回収し、重量を測定した結果を表 1 に示す。

#### 【0040】

##### 実施例 7

実施例 1 における気化器の CVD 原料供給部の製作において、気化室噴出口における噴出管の構成を図 5 (3) に示すような構成とした以外は実施例 1 と同様にして CVD 原料供給部を製作した。(外管先端の断面は楕円であり、角度 ( $\beta$ ) が  $30$  度である。)

このCVD原料供給部を用いた以外は実施例1と同様の気化器を製作し、さらに実施例1と同様の脱ガス器、液体マスフローコントローラー、キャリアガス供給ライン等を接続して気化供給システムを製作した。

#### 【0041】

前記の気化供給システムを用いて、固体CVD原料である $Zr(DPM)_4$ を $0.3\text{ mol/L}$ の濃度でTHF溶媒に溶解させたCVD原料を、実施例1と同様にして気化供給した。

5時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体CVD原料を、実施例1と同様にして回収し、重量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0042】

##### 実施例8

実施例1の気化供給試験において、気化器へのアルゴンガスの供給量を $100\text{ ml/min}$ に減少させたほかは実施例1と同様にして、固体CVD原料である $Zr(DPM)_4$ を $0.3\text{ mol/L}$ の濃度でTHF溶媒に溶解させたCVD原料を気化供給した。

5時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体CVD原料を、実施例1と同様にして回収し、重量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0043】

##### 実施例9

実施例2の気化供給試験において、気化器へのアルゴンガスの供給量を $100\text{ ml/min}$ に減少させたほかは実施例2と同様にして、固体CVD原料である $Pb(DPM)_2$ を $0.3\text{ mol/L}$ の濃度でTHF溶媒に溶解させたCVD原料を気化供給した。

5時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体CVD原料を、実施例1と同様にして回収し、重量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0044】

##### 実施例10

実施例3の気化供給試験において、気化器へのアルゴンガスの供給量を $100\text{ ml/min}$ に減少させたほかは実施例3と同様にして、固体CVD原料である

$Ti(OiPr)_2(DPM)_2$  を  $0.3\text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を気化供給した。

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体 CVD 原料を、実施例 1 と同様にして回収し、重量を測定した結果を表 1 に示す。

#### 【0045】

##### 比較例 1

実施例 1 における気化器の CVD 原料供給部の製作において、二重構造の噴出管の外管を一定の厚み（角度（ $\alpha$ ）が 0 度）にした以外は実施例 1 と同様にして CVD 原料供給部を製作した。

この CVD 原料供給部を用いた以外は実施例 1 と同様の気化器を製作し、さらに実施例 1 と同様の脱ガス器、液体マスフローコントローラー、キャリアガス供給ライン等を接続して気化供給システムを製作した。

#### 【0046】

前記の気化供給システムを用いて、固体 CVD 原料である  $Zr(DPM)_4$  を  $0.3\text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を、実施例 1 と同様にして気化供給した。

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体 CVD 原料を、実施例 1 と同様にして回収し、重量を測定した結果を表 1 に示す。

#### 【0047】

##### 比較例 2

比較例 1 と同様の気化器を用いて、気化供給システムを製作した。この気化供給システムを用いた以外は実施例 2 と同様にして固体 CVD 原料である  $Pb(DPM)_2$  を  $0.3\text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を気化供給した。

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体 CVD 原料を、実施例 1 と同様にして回収し、重量を測定した結果を表 1 に示す。

#### 【0048】

##### 比較例 3

比較例 1 と同様の気化器を用いて、気化供給システムを製作した。この気化供

給システムを用いた以外は実施例 3 と同様にして固体 CVD 原料である  $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$  を  $0.3\text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を以下のようにして気化供給した。

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体 CVD 原料を、実施例 1 と同様にして回収し、重量を測定した結果を表 1 に示す。

#### 【0049】

#### 比較例 4

比較例 1 の気化供給試験において、気化器へのアルゴンガスの供給量を実施例 8 と同様に  $100\text{ ml/min}$  に減少させたほかは比較例 1 と同様にして、固体 CVD 原料である  $Zr(DPM)_4$  を  $0.3\text{ mol/L}$  の濃度で THF 溶媒に溶解させた CVD 原料を気化供給した。

5 時間継続して気化供給試験を行なった後、気化器内に析出、付着した固体 CVD 原料を、実施例 1 と同様にして回収し、重量を測定した結果を表 1 に示す。

【表 1】

	CVD 原料	噴出管 の構成	角度 $\alpha, \beta$ (度)	Ar ガス供給 量 (ml/min)	付着 CVD 原 料重量 (mg)
実施例 1	Zr	図 5(1)	30	200	< 1
実施例 2	Pb	図 5(1)	30	200	4
実施例 3	Ti	図 5(1)	30	200	2
実施例 4	Zr	図 5(1)	15	200	15
実施例 5	Zr	図 5(1)	45	200	2
実施例 6	Zr	図 5(2)	30	200	1
実施例 7	Zr	図 5(3)	30	200	5
実施例 8	Zr	図 5(1)	30	100	3
実施例 9	Pb	図 5(1)	30	100	8
実施例 10	Ti	図 5(1)	30	100	6
比較例 1	Zr	-	-	200	83
比較例 2	Pb	-	-	200	176
比較例 3	Ti	-	-	200	102
比較例 4	Zr	-	-	100	450

※ Zr は  $Zr(DPM)_4$ 、Pb は  $Pb(DPM)_2$ 、Ti は  $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$  を表わす。

#### 【0050】

#### 【発明の効果】

本発明の気化器により、CVD原料に伴って供給されるキャリアガスの供給量を減少させたり、溶媒に溶解させる固体CVD原料の濃度を高くして気化供給を行なう場合であっても、気化室噴出口近辺における固体CVD原料の析出、付着を大幅に抑制することができるようになったので、気化ガスの圧力変動やCVD原料の濃度変動が起こりにくくなり、CVD原料を長時間にわたり安定して、所望の濃度及び流量で極めて効率よく気化供給することが可能となった。その結果、CVD原料の利用効率が上がるとともに、高品質、高純度の半導体膜を成膜しやすくなった。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の気化器の一例を示す断面図

##### 【図 2】

本発明の気化器の図 1 以外の一例を示す断面図

##### 【図 3】

本発明の気化器の図 1、図 2 以外の一例を示す断面図

##### 【図 4】

本発明の気化器における CVD原料供給部の構成例を示す断面図

##### 【図 5】

本発明の気化器において二重構造の噴出管の気化室噴出口における構成例を示す断面図

##### 【図 6】

図 4 における a-a' 面、b-b' 面、c-c' 面 d-d' 面、e-e' 面の断面図

##### 【図 7】

本発明の気化器を適用した気化供給装置の一例を示す構成図

#### 【符号の説明】

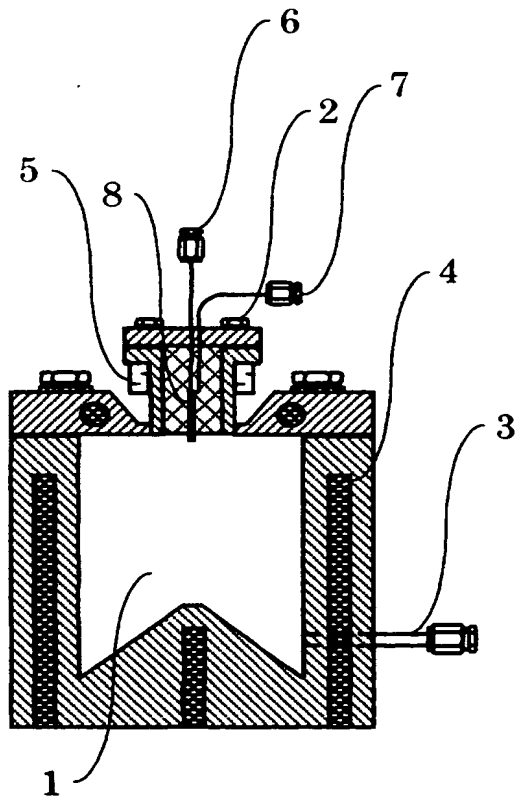
- 1 気化室
- 2 CVD原料供給部
- 3 気化ガス排出口

- 4 加熱手段
- 5 C V D原料供給部の冷却手段
- 6 C V D原料供給管
- 7 キャリアガス供給管
- 8 二重構造の噴出管
- 9 二重構造の噴出管の内管
- 1 0 二重構造の噴出管の外管
- 1 1 気化室噴出口
- 1 2 二重構造の噴出管の外管の外壁
- 1 3 合成樹脂構成部
- 1 4 空洞
- 1 5 金属構成部
- 1 6 不活性ガス供給ライン
- 1 7 液体C V D原料
- 1 8 液体C V D原料容器
- 1 9 脱ガス器
- 2 0 液体マスフローコントローラー
- 2 1 断熱材
- 2 2 気化器
- 2 3 気体マスフローコントローラー
- 2 4 キャリアガス供給ライン
- 2 5 半導体製造装置

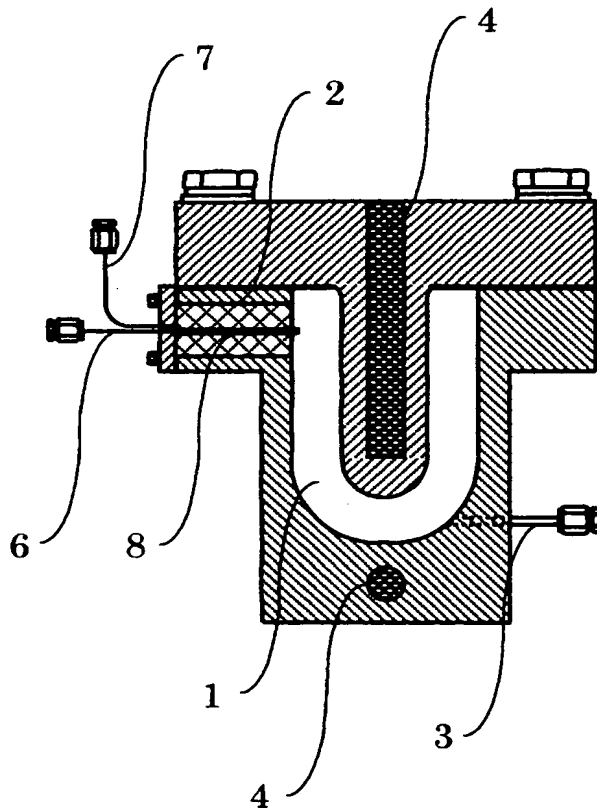




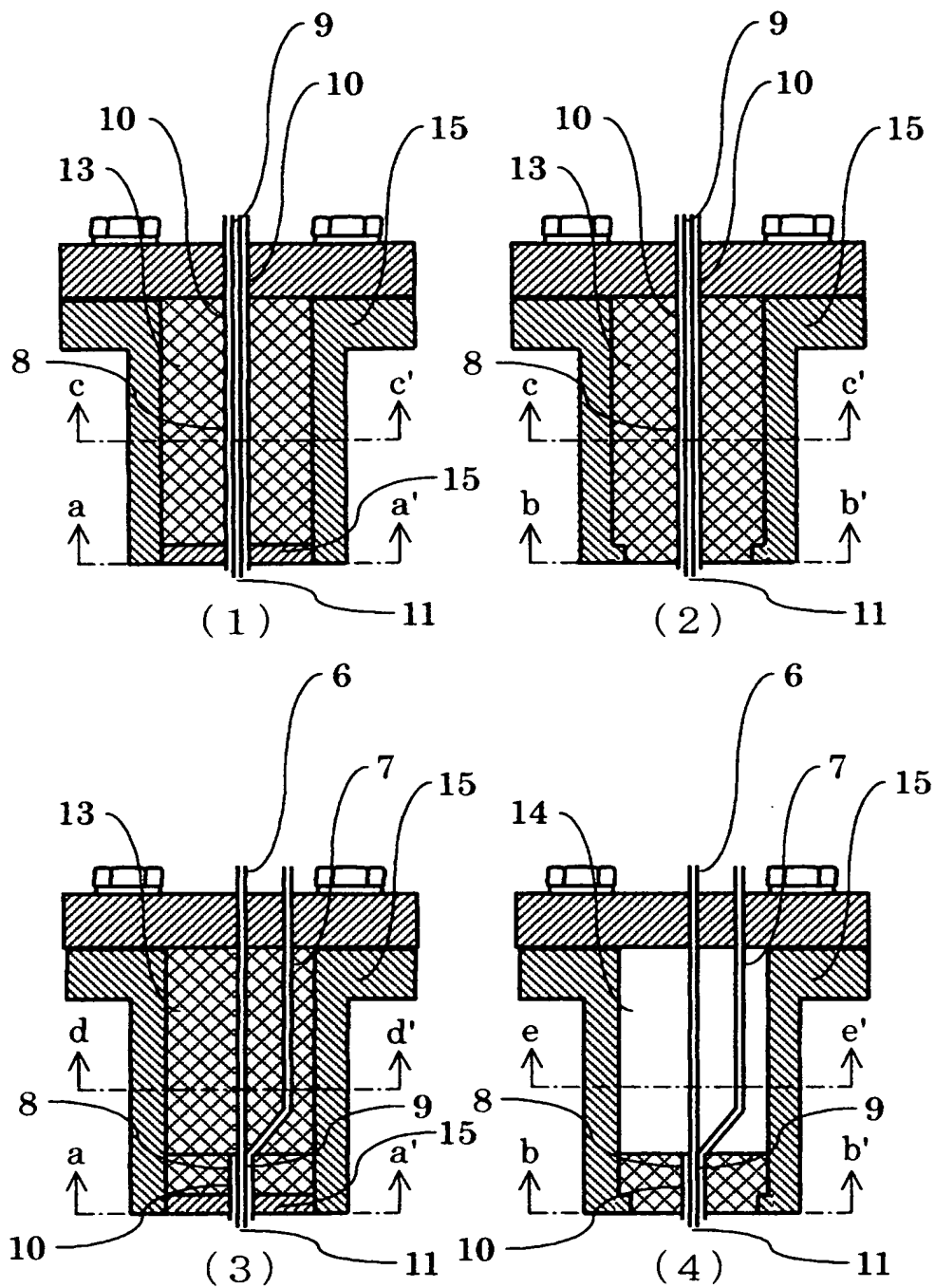
【図 2】



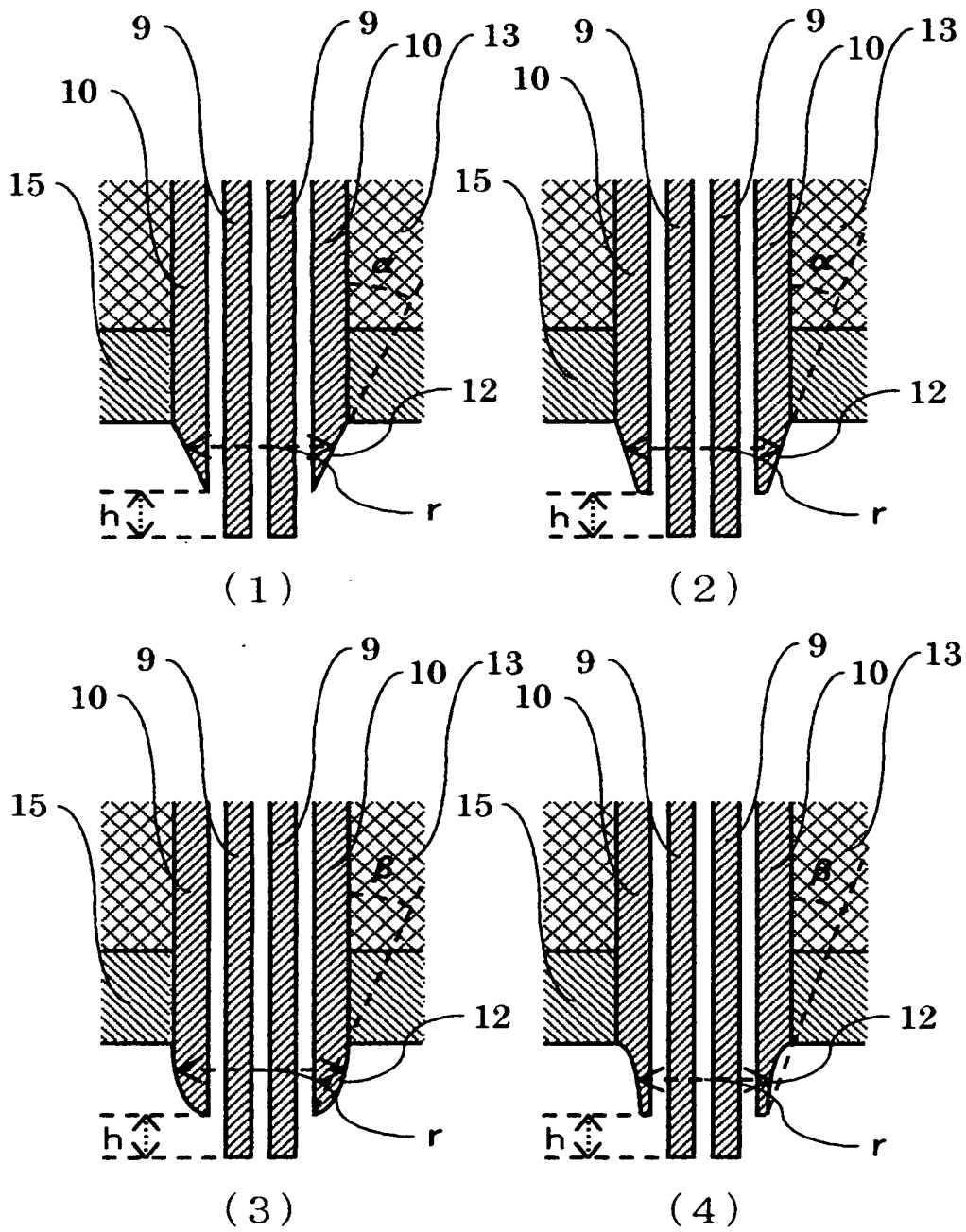
【図 3】



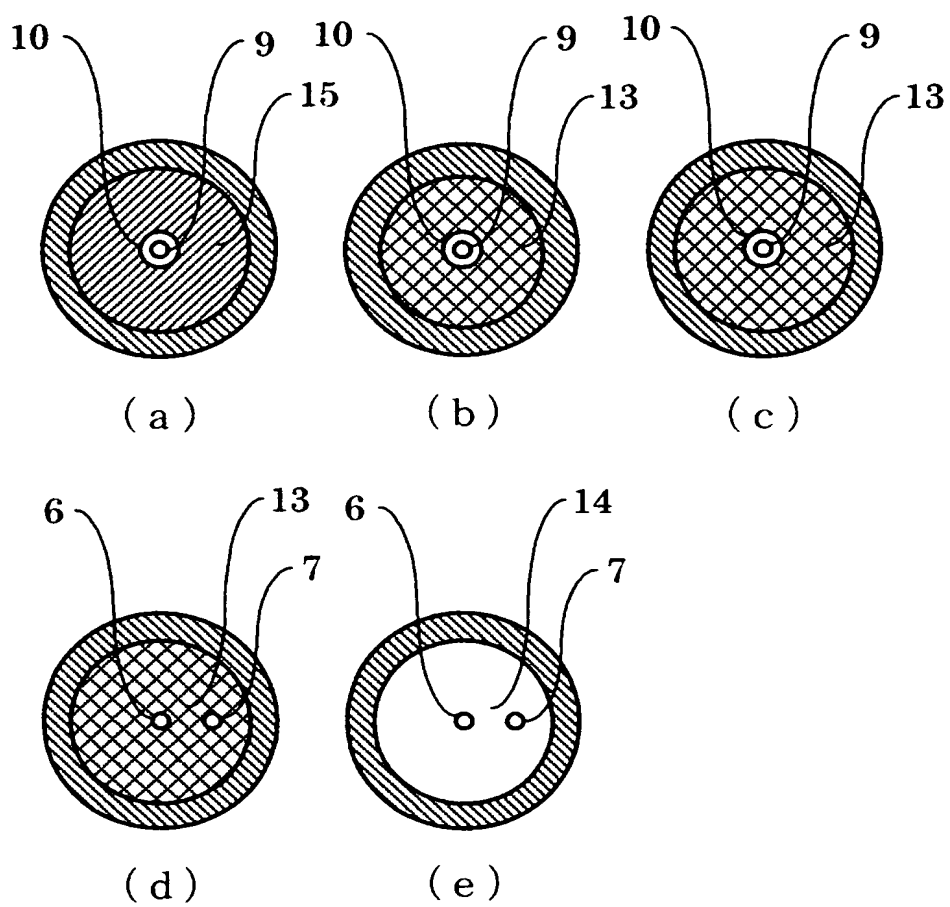
【図 4】



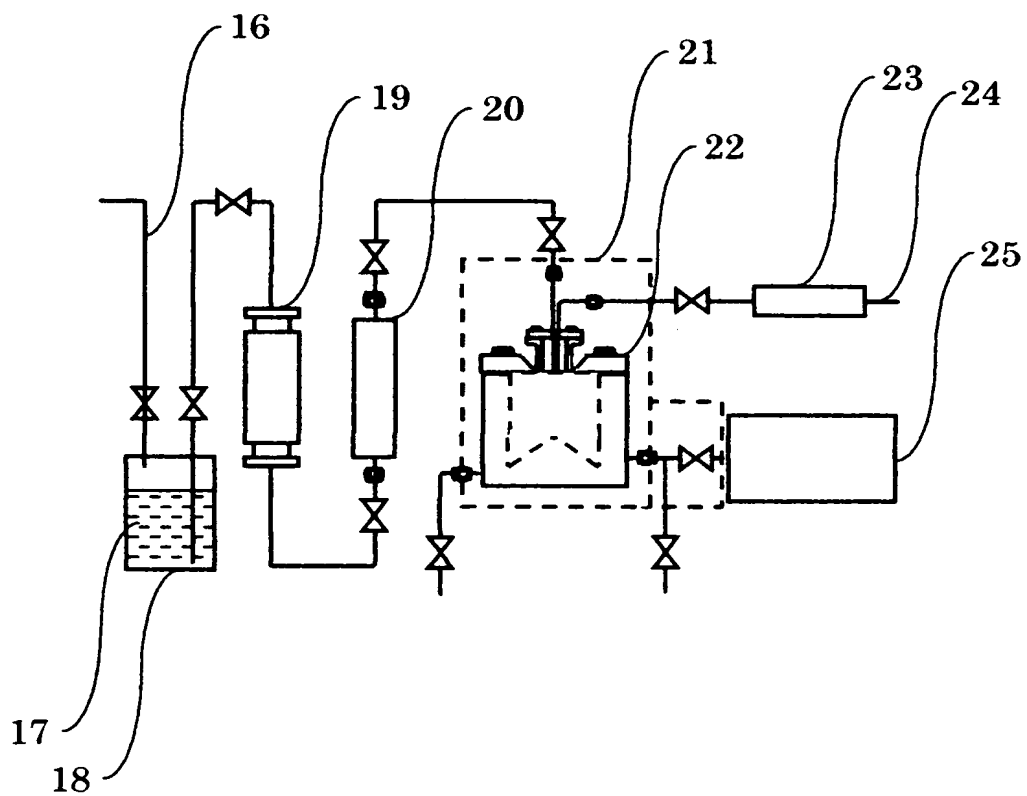
【図 5】



【図 6】



【図 7】



●  
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 C V D原料に伴って供給されるキャリアガスの供給量を減少させたり、溶媒に溶解させる固体C V D原料の濃度を高くして気化供給を行なう場合であっても、気化室噴出口近辺における固体C V D原料の析出、付着を抑制することができ、C V D原料を長時間にわたり安定して、所望の濃度及び流量で極めて効率よく気化供給することが可能な気化器を提供する。

【解決手段】 C V D原料供給部に、外管の外壁径が気化室噴出口に向かって漸減するテーパ部または曲線部を有する二重構造の噴出管を備えた構成の気化器とする。

【選択図】 図 5



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 2 6 1 1 9
受付番号	5 0 3 0 0 7 2 6 7 5 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 5 月 2 日

### < 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 5月 1日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 6 1 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 9 6 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 7 月 1 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 3 号
氏 名	日本パイオニクス株式会社